

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013847723

WPI Acc No: 2001-331936/ 200135

Fuel modifier, for fuel cell power generation device, has modification  
catalyst layer whose preset portions except heating gas inlet side is  
cooled with air for partial oxidation

Patent Assignee: FUJI ELECTRIC CO LTD (FJIE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001080904	A	20010327	JP 99254662	A	19990908	200135 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99254662 A 19990908

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001080904	A		8	C01B-003/38	

Abstract (Basic): JP 2001080904 A

NOVELTY - A field heating gas vaporizes original fuel which is a mixture of water and liquid hydrocarbons, such as methane, methanol, ethanol and gasoline, to form a hydrogen-rich reformed gas. The reformed gas is obtained by water vapor modification and partial oxidation modification reactions. One or more parts of the catalyst layer except the heating gas inlet side, is cooled with air for partial oxidation.

USE - For fuel cell power generation device and chemical processing plants.

ADVANTAGE - Rate of modification of fuel is improved. Size of the evaporator is reduced.

pp; 8 DwgNo 0/6

Derwent Class: H06; L03; X16

International Patent Class (Main): C01B-003/38

International Patent Class (Additional): C01B-003/32; C10K-003/04;  
H01M-008/04; H01M-008/06



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタンガスやメタノール、エタノール、ガソリン等の液状の炭化水素と水との混合物である原燃料を気化した原燃料ガスを改質触媒層に通流し、水蒸気改質反応と部分酸化改質反応との併用によって水素リッチな改質ガスを生成する燃料改質器において、前記改質触媒層の原燃料ガス入口側触媒層を除く触媒層の少なくとも一部を、前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成したことを特徴とする燃料改質器。

【請求項2】 請求項1に記載の燃料改質器において、前記改質触媒層に充填された触媒容量を100%とした場合の原燃料ガス入口側の30%の触媒層を除き、触媒層の少なくとも一部を、前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成したことを特徴とする燃料改質器。

【請求項3】 請求項2に記載の燃料改質器において、前記改質触媒層の原燃料ガス流れ方向の中間部に触媒が充填されないマニホールド部を設け、このマニホールド部を前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成したことを特徴とする燃料改質器。

【請求項4】 請求項3に記載の燃料改質器において、前記マニホールド部の壁面に冷却流路を設け、この冷却流路に前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気を通流してマニホールド部を冷却するように構成したことを特徴とする燃料改質器。

【請求項5】 請求項2に記載の燃料改質器において、前記改質触媒層を、原燃料ガス入口マニホールドと出口マニホールドを有する触媒層を単位触媒層とした複数個の単位触媒層を原燃料ガス流れ方向に接続してなるものとし、隣接する単位触媒層の入口マニホールドと出口マニホールドとの間に設けたバッフルプレートにより原燃料ガスが上下（または左右）に交互に流れるように構成し、さらに後段の単位触媒層の入口マニホールドと出口マニホールドの少なくとも一部を前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成したことを特徴とする燃料改質器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、メタンガスやメタノール、エタノール、ガソリン等の液状の炭化水素と水との混合物を気化した原燃料ガスを改質触媒層に通流し、水蒸気改質反応と部分酸化改質反応との併用によって水素リッチな改質ガスを生成する燃料改質器に関する。

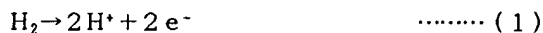
## 【0002】

【従来の技術】上記のような燃料改質器は、一般の化学プラントにおける使用以外に、燃料電池発電装置などの燃料ガス供給装置として、広く利用されている。

【0003】燃料電池は、燃料の有する化学エネルギーを、機械エネルギーや熱エネルギーを経由することなく直接電気エネルギーに変換する装置であり、高いエネルギー効率が実現可能である。良く知られた燃料電池の形態としては、電解質層を挟んで一対の電極を配置し、一方の電極（アノード）側に水素を含有する燃料ガスを供給するとともに他方の電極（カソード）側に酸素を含有する酸化剤ガスを供給するものであり、両極間で起きる電気化学反応を利用して起電力を得る。以下に、燃料電池で起きる電気化学反応を表す式を示す。（1）式はアノード側に於ける反応、（2）式はカソード側に於ける反応を表し、燃料電池全体では（3）式に表す反応が進行する。

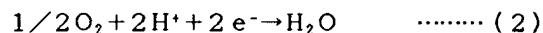
## 【0004】

## 【化1】



## 【0005】

## 【化2】



## 【0006】

## 【化3】



燃料電池発電装置は、使用する電解質の種類により分類されるが、これらの燃料電池の中で、固体高分子型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池等では、その電解質の性質から、二酸化炭素を含んだ酸化ガスや炭酸ガスを使用することが可能である。そこで通常これらの燃料電池では、空気を酸化ガスとして用い、メタノールや天然ガス等の炭化水素系の原燃料を水蒸気改質して生成した水素を含むガスを燃料ガスとして用いている。

【0007】そのため、このような燃料電池を備える燃料電池システムには改質装置が設けられており、この改質装置において原燃料の改質を行ない燃料ガスを生成している。

【0008】原燃料を燃料ガスに改質する改質装置としては、原燃料に水を加えて加熱し、水蒸気と原燃料を触媒を用いて改質する水蒸気改質反応を利用したものがよく知られている。

【0009】最近では、上記水蒸気改質反応を利用した燃料改質装置以外に、装置のコンパクト性や短時間起動を要求される電気自動車用や可搬型の燃料電池発電装置を主対象として、部分酸化反応を水蒸気改質反応と併用するタイプの改質装置が開発されている。また上記のような燃料電池発電装置の場合、原燃料としては、メタノール、エタノール、ガソリン等の液状の炭化水素と水とを混合してなる液体燃料を気化したものが用いられる。

【0010】以下に改質器に於ける原燃料の改質反応について説明する。例えば、まずメタノールを原燃料としてこれを水蒸気改質する場合について説明する。

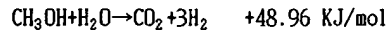
【0011】



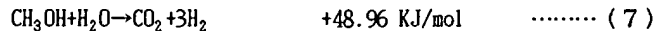
【0012】



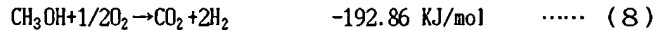
【0013】



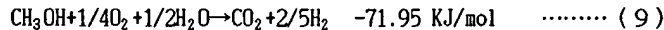
メタノールを水蒸気改質するときの反応では(4)式で示したメタノールの分解反応と(5)式で示した一酸化炭素の変成反応とが同時に進行し、全体として(6)式の反応が起こる。このように、原燃料をただ単に水蒸気改質させる反応は吸熱反応であるため、改質に必要な熱量を外から供給する必要がある。



【0016】



【0017】



メタノールの部分酸化改質反応は(8)式に示すように発熱反応である。これを、(7)式の水蒸気反応と半々に行なわせると全体として(9)式の反応となり、発熱反応となる。どちらをどの位の割合で行なわせるかは、部分酸化用の酸素の供給量で調節して、実際には吸熱と発熱がバランスする程度(メタノール1モルに対して0.15モル程度)の酸素を含む空気を供給して触媒層入口の温度を300~400℃程度に保ちながら改質反応を継続させる。この方法は、水蒸気改質反応のみを行なわせる場合と異なり、改質に必要な熱量を外から供給する必要がなく、改質器の構造が簡単になるという利点がある。

【0018】改質器は、通常、粒状触媒を充填した容器であって、水蒸気改質反応のみを行なわせるタイプの改質器は一般に多重円筒型であり、その中心には反応に必要な熱を供給するためのバーナと炉体があり、その周囲を囲むように円筒上の触媒充填層がある。一方、水蒸気改質と部分酸化改質を併用する改質器においては、上述の理由で、外側から熱を与える必要がないために、触媒充填層は比較的任意の構造とすることができる。

【0019】なお、原燃料であるメタノールは水蒸気改質用の水と一定の割合で混合した状態で蒸発器へと供給され、ここでガス化させたものが燃料改質器へと供給される。この蒸発器の加熱側のエネルギー源には一般に燃料電池のアノード側出口から出る未反応ガス(排水素)を排水素燃焼器で燃焼させて得た燃焼ガスを用いている。

【0020】また、メタノールを原燃料とした改質器は、その反応温度が300~400℃と低いために、吸熱反応である水蒸気反応を適度に行なわせることによって出口温度を200℃程度まで低下させることができ、これによって同一容器内でCO変成反応を行なわせ、改質ガス中のCO濃度を1%程度にまで低下させる事がで

【化4】

..... (4)

【化5】

..... (5)

【化6】

..... (6)

【0014】一方、メタノールの水蒸気改質と部分酸化反応を併用して行なう改質方法について以下に説明する。

【0015】

【化7】

【化8】

【化9】

きる。従って、別にCO変成器を設置せずに、このガスを、COをさらにppmオーダーまで低下させるCO除去器へと供給している。

【0021】図4は、原燃料としてメタノールを用い、水蒸気改質と部分酸化改質の併用改質方式によって改質する燃料改質器を用いた燃料電池発電システムの一例を示し、燃料電池、改質器、蒸発器、CO除去器、排水素燃焼器、およびそれらを接続している原燃料供給系の配管等を示した概略フロー図である。

【0022】原燃料(ここではメタノールと水がすでに適量割合で混合しているものとして示す)は原燃料タンク1から原燃料ポンプ2によって、原燃料供給配管3を通して蒸発器4へと供給される。

【0023】蒸発器4を出た原燃料ガスは、部分酸化用空気供給配管5と合流した原燃料ガス供給配管6を通して改質器7へと供給される。

【0024】改質器7では、この原燃料ガスと空気とで前述の水蒸気改質と部分酸化改質の併用反応を起こして水素リッチな燃料ガスを生成する。なお、部分酸化用空気は図示しないコンプレッサ等の手段で供給される。

【0025】改質器7を出た改質ガスは改質ガス供給配管8を通してCO除去器9に入り、CO濃度をppmオーダーまで低下させた後に、燃料電池10へと供給される。燃料電池10ではおよそ80%の水素が消費された後に、排水素供給配管11を通して排水素燃焼器12へと供給される。排水素燃焼器12へは同時に排空気供給配管13を通して排空気が供給される。排水素燃焼器を出た燃焼排ガスは燃焼排ガス供給配管14を通して蒸発器4へと供給され原燃料を蒸発させるエネルギー源となる。

【0026】燃料電池への反応空気は、ブローア15によって反応空気供給配管16を通して供給される。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】前述のような水蒸気改質反応と部分酸化改質反応との併用によって水素リッチな改質ガスを生成する燃料改質器においては、以下のよう問題点がある。

【0028】発明者等の実験結果によれば、水蒸気改質反応と部分酸化改質反応を併用した改質の場合、供給した部分酸化用空気の中の酸素は入口で直ちに酸化されて触媒層を昇温するとともに、温度が高いこの部分で水蒸気改質反応も促進することによって、入口の比較的狭い範囲でほとんど全てのメタノール分解反応は終了しており、その下流側では、僅かなメタノール分解反応と、CO変成反応が並行して起きていることが判明した。図5に触媒層入口からの距離を横軸とした触媒層温度分布を示し、また図6に、水素濃度、CO濃度を模式的に示したものを示す。上述の「入口の比較的狭い範囲でほとんど全てのメタノール分解反応は終了している」ことは、水素濃度が入口のこの範囲で既に60%以上になっており、その後は徐々に上昇するだけであることから明らかである。

【0029】なお、図5および図6には、後述する本発明を実施した場合の温度分布と水素濃度、CO濃度についても破線にて併記し、その説明は後述する。

【0030】ところで、メタノール分解反応は温度が高ければそれだけ反応速度が速くなって改質率が高くなることから、触媒の耐熱温度が許される限り高温で運転したほうが改質率が向上してたくさん水素ができるが、それだけ、出口温度が高くなり、平衡反応上、改質ガス中のCO濃度が高くなって、上述のCO除去器の負荷が高くなる。

【0031】従って、従来の改質システムでは、後段のCO除去器の能力上の限界から、CO濃度を低くするために改質触媒層の温度を低く抑えており、そのために改質率が低くなって水素発生量が少なくなるという問題点があった。上記問題点は、メタノールに限らず、エタノール、ガソリン等の液状の炭化水素と水との混合物である原燃料を用いる場合においても、あるいはメタンガスを原燃料ガスとして用いる場合においても同様に存在する。

【0032】この発明は、上記の問題点を鑑みてなされたもので、この発明の課題は、水蒸気改質反応と部分酸化改質反応とを併用する燃料改質器において、CO濃度を従来装置と同等ないしは低減しつつも、改質率の向上を図り、さらに、原燃料として液状の炭化水素を用いる場合には、原燃料気化用の蒸発器の負荷を軽減して小型化を図ることにある。

【0033】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、この発明は、メタンガスやメタノール、エタノール、ガソリン等の液状の炭化水素と水との混合物である原燃料を気化した原燃料ガスを改質触媒層に通流し、水

蒸気改質反応と部分酸化改質反応との併用によって水素リッチな改質ガスを生成する燃料改質器において、前記改質触媒層の原燃料ガス入口側触媒層を除く触媒層の少なくとも一部を、前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成する（請求項1）。また、上記請求項1に記載の燃料改質器において、前記改質触媒層に充填された触媒容量を100%とした場合の原燃料ガス入口側の30%の触媒層を除き、触媒層の少なくとも一部を、前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成する（請求項2）。

【0034】例えば、原燃料としてメタノールを使用する場合、上記構成により、原燃料および／または部分酸化用の空気、メタノール分解反応がほぼ終了した後の触媒層を冷却して温度を下げることによってCO変成反応を促進させることができる。そのため、その分、メタノール分解反応が活発に起きている入口側の温度を高くすることができ、結果として改質率を上げることが可能となる。

【0035】また、原燃料であるメタノールを液体の状態で冷却媒体に使用する場合には結果としてメタノールが昇温することにより、後段の蒸発器において必要な熱量が少なくてすみ、蒸発器を小型化することができる。

【0036】上記を実施するための改質器本体に関わる構成としては、下記のような装置が好適である。まず、請求項2に記載の燃料改質器において、前記改質触媒層の原燃料ガス流れ方向の中間部に触媒が充填されないマニホールド部を設け、このマニホールド部を前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成する（請求項3）。さらに、請求項3に記載の燃料改質器において、前記マニホールド部の壁面に冷却流路を設け、この冷却流路に前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気を通流してマニホールド部を冷却するように構成する（請求項4）。さらにまた、請求項2に記載の燃料改質器において、前記改質触媒層を、原燃料ガス入口マニホールドと出口マニホールドを有する触媒層を単位触媒層とした複数の単位触媒層を原燃料ガス流れ方向に接続してなるものとし、隣接する単位触媒層の入口マニホールドと出口マニホールドとの間に設けたバッフルプレートにより原燃料ガスが上下（または左右）に交互に流れるように構成し、さらに後段の単位触媒層の入口マニホールドと出口マニホールドの少なくとも一部を前記メタンガスや原燃料および／または部分酸化用の空気で冷却するように構成する（請求項5）。

【0037】上記請求項3～5の構成のようにマニホールドを設けることにより、触媒層の原燃料ガスの流れに対して、垂直方向の断面の温度分布を極力少なくすることができる。その理由は、マニホールド内部において、原燃料ガスが混合して温度の均一化が図られるからであ

る。

【0038】

【発明の実施の形態】図面に基づき、本発明の実施の形態について以下にのべる。

【0039】(実施例1)図1は、この発明の一実施例に関わり、燃料電池発電装置に適用した場合の概略フロー図を示す。

【0040】図1が図4と異なる点は、原燃料供給配管3を通して蒸発器4へと供給される原燃料が、その途中、改質器17の中間部マニホールドの壁面を通して加熱され、同時に改質器内のガスを冷却するように構成した点と、部分酸化用空気供給配管5を通して供給される部分酸化用空気が、同じく改質器17の中間部マニホールドの壁面を通して加熱され、同時に改質器内のガスを冷却するように構成した点である。

【0041】図2は本発明に関わる燃料改質器の概略構造を示す。改質器本体は粒状触媒を充填してなる円筒状のものであり、触媒層21のガス流れ方向としての中間部に触媒が充填されないマニホールド部22を設けてある。このマニホールド壁面に上述の原燃料供給配管3および部分酸化用空気供給配管5を溶接する。触媒層壁にこれらの配管を直接溶接せずに、マニホールドを設けて、マニホールドに溶接することにより、マニホールド部の燃料ガスを冷却して触媒層の流れに対して垂直方向の断面の温度分布を極力少なくすることができる。触媒層壁にこれらの配管を直接溶接した場合には、触媒層壁に近い部分だけが冷却され、内部の温度が高いために改質ガスのCO濃度は上述のように十分に低下することがない。

【0042】前述の図5および図6に、この改質器を用いたときの触媒層の温度分布および改質ガス中の水素濃度、CO濃度を破線で示した。冷却区間で改質途中のガスが冷却されることにより、それより下流側の触媒層の温度分布が低下する。そのためCO濃度は、冷却区間には触媒が充填されていないことからこの区間での変化は無いが、下流側の触媒層の温度が低下することによって、平衡反応上、そこでのCO変成反応が促進されてCO濃度が低下する。

【0043】なお、水素濃度については、上述の通りメタノールの分解反応がほぼ入口側で完結していることから、その下流側を冷却して温度を下げても、ほとんど変わらない。入口部の温度が下がれば、反応速度の低下によって水素濃度は低下してしまうが、本発明の場合には、反応が活発に行なわれる入口部の温度は変わらないので水素濃度は変わらない。

【0044】(実施例2)図3は本発明の請求項5に関わる燃料改質器の概略構造を示し、改質触媒層は、原燃料ガス入口マニホールドと出口マニホールドを有する触媒層を単位触媒層とした5個の単位触媒層を原燃料ガス流れ方向に接続してある。

【0045】燃料改質器は粒状触媒を充填してなる横置き角柱状の単位触媒層を接続したものであり、触媒層には数枚のバッフルプレート31が、また上下にはマニホールドが設けられている。原燃料ガスは入口マニホールドから入って第1触媒層32を通り、下側のマニホールド33に入った後、第2触媒層34を上昇し、上側マニホールド35を通った後に第3触媒層36を下降し、以下それを繰り返して、第5触媒層37を通った後に外へ出る。通常、第1触媒層32には、改質器全体の触媒容量の約40%が充填されている。

【0046】このような構成において、上側マニホールド35の壁面には、原燃料供給配管3が溶接され、下側マニホールド33の壁面には部分酸化用空気供給配管5が溶接されている。その溶接範囲は本構造上、任意に定めることができるが、発明者らの実験によれば上側マニホールド35については、第1触媒層上を除くすべての範囲、下側マニホールド33については第1、2触媒層を除くすべての範囲が適当である。その効果は、配管の曲げ半径、溶接のピッチ、内部を通る流体の流速によって異なるが、ある一定の条件で実験した場合に、原燃料は約25℃加熱され、部分酸化用空気は約100℃加熱され、改質ガス温度は約20℃冷却された。また、これによって、改質ガスの出口CO濃度は約1.0%から0.6%に低減できた。

【0047】なお上述とは逆に、出口温度は従来のまま、すなわち改質ガスの出口CO濃度は従来通り1.0%のままとし、入口側の温度を20℃上げて運転すれば、入口側でのメタノール分解反応が活発に起きるために改質率が上がる。発明者等が、ある一定の条件で実験したこのケースにおいては、従来、入口側温度が365℃、出口温度220℃で、改質率90%、改質ガスの出口CO濃度1.0%であったのに対して、本発明によれば、出口温度220℃のままで入口側温度を385℃に上げることができ、改質ガスの出口CO濃度1.0%のままで改質率を95%に上げることができた。

【0048】ところで、入口温度を上げて改質率を上げるか、出口温度を下げて改質ガスの出口CO濃度を下げるかは、システム全体の効率や改質器下流側のCO除去器の性能などによって定める。

【0049】なお、上記実施例とは異なり、上側マニホールド35に部分酸化用空気配管6を、下側マニホールド33に原燃料供給配管3をそれぞれ溶接しても、同様の効果が得られる。また、単位触媒層を縦置き形とし、これを複数個段積みして改質器を構成することもできる。

【0050】

【発明の効果】上記のとおり、この発明によれば、メタンガスやメタノール、エタノール、ガソリン等の液状の炭化水素と水との混合物である原燃料を気化した原燃料ガスを改質触媒層に通流し、水蒸気改質反応と部分酸化

改質反応との併用によって水素リッチな改質ガスを生成する燃料改質器において、前記改質触媒層の原燃料ガス入口側触媒層を除く触媒層の少なくとも一部を、前記メタンガスや原燃料および/または部分酸化用の空気で冷却するように構成する、例えば、前記改質触媒層に充填された触媒容量を100%とした場合の原燃料ガス入口側の30%の触媒層を除き、触媒層の少なくとも一部を、メタノールを用いた原燃料および/または部分酸化用の空気で冷却するように構成することにより、CO濃度を従来装置と同等ないしは低減しつつも、改質率の向上を図り、さらに、メタノールのように原燃料を液体の状態で冷却媒体に使用する場合には、後段の蒸発器において必要な熱量が少なく済み、蒸発器を小型化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例で、燃料電池発電装置に適用した場合の概略フロー図

【図2】図1に関わる燃料改質器の概略構造を示す図

【図3】この発明の異なる燃料改質器の概略構造を示す図

【図4】従来の燃料改質器を燃料電池発電装置に適用した場合の概略フロー図

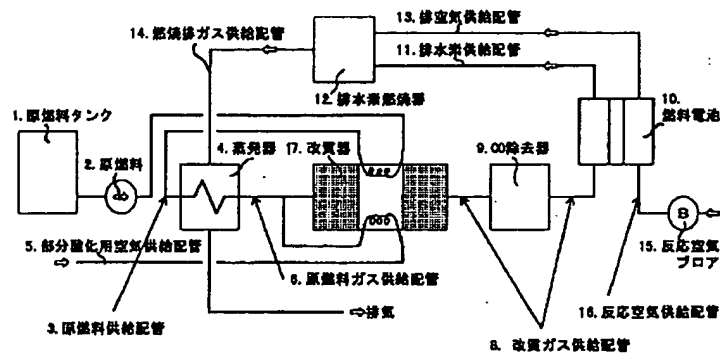
【図5】触媒層入口からの距離を横軸とした触媒層温度分布を、従来例と本発明とを比較して示す図

【図6】水素濃度、CO濃度の分布を、従来例と本発明とを比較して示す図

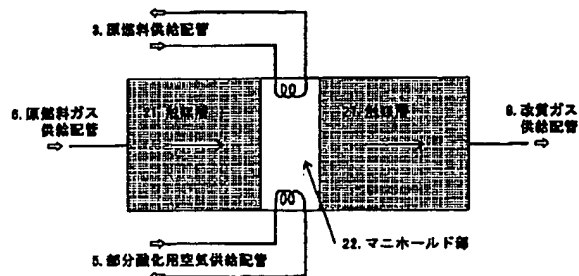
【符号の説明】

3：原燃料供給配管、4：蒸発器、5：部分酸化用空気供給配管、6：原燃料ガス供給配管、7、17：改質器、8：改質ガス供給配管。

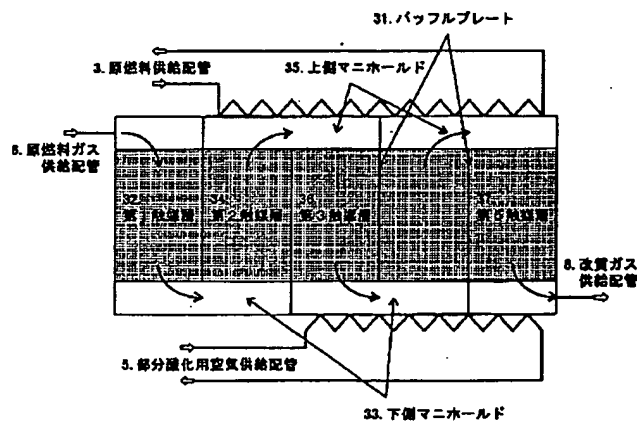
【図1】



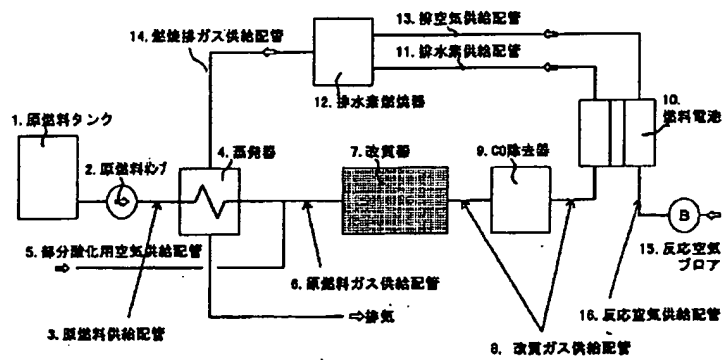
【図2】



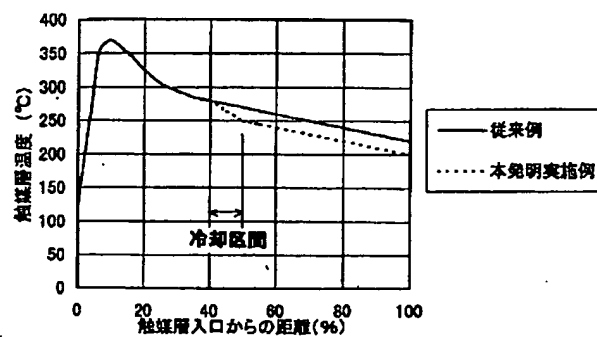
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

